

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 541.182
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-42-50>

Поступила в редакцию 25.06.2019
Received 25.06.2019

**Т. Ф. Кузнецова, А. И. Иванец, О. Н. Опанасенко, О. Л. Жигалова,
О. В. Лукша, Ю. Д. Саука**

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ МНОГОМЕРНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

Аннотация. Изотермические данные поверхностного натяжения растворов смеси поверхностно-активных веществ и низкотемпературной сорбции азота многомерным пористым кремнеземом, полученным путем матричного синтеза, доказывают комплементарность его свойств и свойств мицелл ПАВ. Измеренные изотермы газовой сорбции относятся к типу IV, присущему мезопористым адсорбентам. Удельная поверхность по БЭТ составляет 600–800 м²/г, а объем пор по Гурвичу – 0,7–1,0 см³/г. С увеличением молярной доли неионного компонента значения данных величин уменьшаются, упорядоченная текстура SiO₂, характерная для мезопористого молекулярного сита МСМ-48, разрушается, межплоскостное расстояние d₂₁₁ становится < 3,31 нм, и NLDFT-распределение из мономодального трансформируется в полимодальное.

Ключевые слова: матричный синтез, МСМ-48, мезопористые адсорбенты, капиллярно-конденсационный гистерезис

Для цитирования. Матричный синтез многомерного пористого кремнезема / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 42–50. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-42-50>

**Tatyana F. Kouznetsova, Andrei I. Ivanets, Olga N. Opanasenko, Oksana L. Zhigalova,
Olga V. Luksha, Justyna D. Sauka**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

TEMPLATE SYNTHESIS OF MULTIDIMENSIONAL POROUS SILICA

Abstract. Isothermal data of superficial tension of solutions of surfactant mixture and low-temperature nitrogen sorption of multidimensional porous silica received by template synthesis prove complementarity of its properties and properties of SAA micelles. The measured isotherms of gas sorption belong to IV Type inherent in mesoporous adsorbents. The BET specific surface area is 600–800 m²/g, and the Gurvich pore volume is 0.7–1.0 cm³/g. With increase in mole fraction of nonionic component these values decrease, the ordered texture of SiO₂, characteristic of MCM-48 mesoporous molecular sieve, collapses, d₂₁₁-spacing becomes < 3.31 nm, and NLDFT distribution is transformed from monomodal to polymodal one.

Keywords: template synthesis, MCM-48, mesoporous adsorbents, capillary and condensation hysteresis

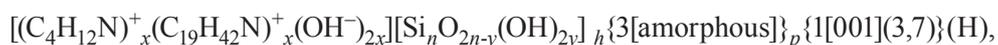
For citation. Kouznetsova T. F., Ivanets A. I., Opanasenko O. N., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Sauka J. D. Template synthesis of multidimensional porous silica. *Vestsi Natsyunal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 42–50 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-42-50>

Введение. Применение гетерогенных систем в новых технологиях защиты окружающей среды, медицине и высокоэнергетических адсорбционных процессах стимулирует интенсивное изучение теории и практики адсорбции и способствует синтезу адсорбентов, катализаторов и пористых функциональных материалов с новыми важными свойствами. Создание вторичных мезопор в каркасной структуре цеолитов, равно как и синтез многомерных пористых материалов с заданным полимодальным распределением пор, сочетающих микро- и мезопоры по классификации [1, 2], особенно важны для тех химических производств, где гетерогенная система работает при низких температурах реакции или необходимы умеренные температуры ее регенерации [3–6]. Наличие мезопор увеличивает доступ больших молекул реагентов во внешние открытые

поры упорядоченного пористого неорганического материала, что эквивалентно росту его внешней поверхности.

Много работ в настоящее время сосредоточено на золь-гель синтезе мезопористых мезофазных материалов типа «хозяин–гость» и на понимании роли вещества–«гостя» или матрицы в пространственном упорядочении пористых тел [7]. В общем смысле матричный синтез определяют как процесс, в ходе которого в «хозяине» создаются полости, соответствующие молекулам «гостя», а матрицу распознают как часть системы, вокруг которой оксидные единицы полимеризуются или организуются в кристаллическую решетку.

Известно, что матричный синтез кремнезема на органическом веществе–«госте» катионной природы, в качестве которого обычно выступают гидроксиды тетраметиламмония, гексадецилтриметиламмония или цетилпиридиния и др., приводит к получению мезопористых материалов класса M41S, объединяющих силикаты с гексагональной упаковкой цилиндрических пор типа MCM-41 и SBA-15 или с кубической – MCM-48 и пластинчатой упаковкой – MCM-50 и т. д. Эти материалы демонстрируют узкие распределения пор по размерам, аналогичные классическим кристаллическим микропористым молекулярным ситам, но с преобладающим размером пор в мезомасштабе от 2 до 50 нм [3]. Их состав и строение на примере MCM-41 описываются «кристаллохимической схемой» [8]:



где символ (H) относится к гексагональной кристаллической системе, а левые нижние индексы h и p – к «хозяину» или поре соответственно (от английских «Hexagonal», «host» и «pore»). После удаления матрицы схема MCM-41 выглядит таким образом [8]:



Высокостабильные мезопористые силикатные материалы SBA-типа с утолщенными стенками пор, содержащими микропоры, получают в кислой среде ($pH \approx 2-5$), используя в роли матрицы неионные триблоксополимеры или полимеры с длинными полиэтиленоксидными цепями (Pluronic F127, F108, F98, смеси Pluronic P123 и Pluronic F127 и др.) [9].

Настоящая работа посвящена изучению пространственного соответствия структурных разновидностей «гостя» порам и пустотам, формируемым в геле–«хозяине». Сочетание основных механизмов золь-гель технологии и химии поверхностно-активных веществ позволяет находить новые «ниши» для исследований в данной области, калибруя размер и распределение пор по размеру, а также детализируя форму пор, сорбционные и капиллярно-конденсационные свойства в зависимости от природы матрицы. Матрицей в работе служила смесь неионного и катионного поверхностно-активных веществ. Эффект подобной смеси был показан нами ранее [10]. Ее дополнительным преимуществом, помимо нетоксичности, биоразлагаемости и малой стоимости, является возможность синтеза термо- и гидростабильных материалов с достаточно толстыми стенками пор, малым размером частиц, высокой удельной поверхностью и минимальными проблемами массопереноса при адсорбции и диффузии.

Экспериментальная часть. Объектом исследования служил мезопористый оксид кремния(IV), сравнимый по сорбционным и текстурным свойствам с материалами типа M41S с гексагональными или кубическими порами. Синтез оксида кремния(IV), как «хозяина», осуществляли при комнатной температуре методом осаждения гидроксида на супрамолекулярной матрице («госте»), являющейся смесью неионного Tween-80 (сорбитан бис(полиоксиэтилен) моноолеат ($C_{64}H_{126}O_{124}$)) и катионного Stabiram (соль четвертичного аммония в водно-спиртовом растворе ($C_{21}H_{46}N$)) поверхностно-активных веществ в молярных соотношениях 0,2/0,8, 0,5/0,5 и 0,8/0,2. В водный раствор жидкого стекла (13729 Sigma-Aldrich; марка «ч.»; $NaOH \geq 10\%$; $SiO_2 \geq 27\%$; плотность 1,39 г/см³ при 293 К) с концентрацией SiO_2 5,5 мас.%, нагретый до 313 К, вносили смесь Tween-80 / Stabiram в концентрации 5,0 мас.%. Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили серную кислоту (35 мас.%) и выдерживали смесь в течение получаса в кислой

среде при 313 К. Разбавленным раствором гидрата аммиака (1 : 1) доводили значение pH до 6,0. Осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена ксерогель суспендировали в 3,0 %-ном водном растворе аммонийной соли и затем при значении pH 9,0 – дважды в растворе гидрата аммиака (1 : 1), после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 К. Отфильтрованный ксерогель вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 К.

Для исследования коллоидно-химических свойств поверхностно-активных веществ использовали их растворы, приготовленные на бидистиллированной воде с удельной электропроводностью $2 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Растворы смесей Tween-80/Stabiram получали, смешивая растворы индивидуальных ПАВ и доводя серной кислотой значение pH растворов до 1,5 единиц pH. Измерения проводили при температуре 293 К.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ на границе раствор/воздух определяли методом отрыва кольца (метод Дю Нуи) на приборе «Процессор-тензиометр К100 МК2» фирмы «Krüss» (Германия) в автоматическом режиме с точностью $\pm 0,05$ мН/м. В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо. По изотермам поверхностного натяжения σ (lnC) определяли первую критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Количественную оценку межмолекулярных взаимодействий ПАВ в смешанных растворах проводили на основе полученных изотерм поверхностного натяжения с использованием подхода Рубина–Розена и псевдофазной модели мицеллообразования. В соответствии с данным подходом по уравнению (1) рассчитывали содержание компонентов в смешанных мицеллах (X^m), выраженное в молярных долях, а по уравнению (2) – параметр межмолекулярного взаимодействия (β^m), являющийся количественной характеристикой взаимодействия компонентов в мицелле и служащий мерой отклонения системы от идеального поведения. Результаты расчетов параметра взаимодействия (β^m) и молярных долей (X^m) Tween-80 в смешанных мицеллах представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Коллоидно-химические свойства смешанных растворов Tween-80 и Stabiram

Table 1. Colloid-chemical properties of mixed solutions of Tween-80 and Stabiram

Tween-80 / Stabiram, моль/моль	ККМ, моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м	X^m_1	X^m_2	β^m
0/1,0	$1,2 \times 10^{-4}$	36,4	–	–	–
0,2/0,8	$1,3 \times 10^{-5}$	34,8	–	–	5,43
0,5/0,5	$1,1 \times 10^{-5}$	32,8	–	–	6,38
0,8/0,2	$1,6 \times 10^{-7}$	30,3	0,76	0,24	–9,45
1,0/0	$9,1 \times 10^{-6}$	32,4	–	–	–

П р и м е ч а н и е. ККМ – критическая концентрация мицеллообразования; $\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение; β^m – параметр взаимодействия; X^m_1 и X^m_2 – молярные доли Tween-80 и Stabiram в смешанных мицеллах.

$$\frac{(X^m_1)^2 \ln(\alpha C_{12}^m / X^m_1 C_1^m)}{(1 - X^m_1)^2 \ln[(1 - \alpha) C_{12}^m / (1 - X^m_1) C_2^m]} = 1, \quad (1)$$

$$\beta^m = \frac{\ln(\alpha C_{12}^m / X^m_1 C_1^m)}{(1 - X^m_1)^2}. \quad (2)$$

Исходя из задачи, адсорбционный метод исследования был выбран как наиболее информативный среди иных методов изучения твердых пористых тел, текстура которых изменяется посредством заполнения пустот и выравнивания заряда поверхности. Адсорбционные и текстурные свойства образцов SiO₂ на границе раздела Г/Г оценивали из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции–десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (США). Удельную поверхность определяли одно- и многоточечными методами БЭТ (A_{sp} , $A_{\text{БЭТ}}$) и Ленгмюра (A_L), площадь внешней поверхности (A_{ext}) – сравнительным методом из t -графика. Площадь поверхности микропористой

составляющей, измеримой по азоту, A_{micro} , в расчете на единицу массы твердого тела получали как разность удельной поверхности по БЭТ и внешней площади поверхности, A_{ext} , вычисленной t -методом, если $A_{\text{ext}} < A_{\text{BET}}$:

$$A_{\text{micro}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{ext}} \quad (3)$$

Методом одной точки (по Гурвичу) рассчитывали сорбционный объем пор (V_{sp}). Кумулятивную удельную поверхность (A_{BJHads} , A_{BJHdes}), адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем (V_{BJHads} и V_{BJHdes}) группы пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм определяли методом ВЖН (Барретта–Джойнер–Халенды). Для описания реальной текстуры образцов, имеющих поры в широком диапазоне значений, использовали метод функционалов плотности NLDFT (Nonlocal Density Functional Theory). Образцы перед анализом вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении $133,3 \times 10^{-3}$ Па в течение 2 ч.

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} , применяя таблетирование порошка с бромидом калия при соотношении образец / KBr = 2/800. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$), регистрируя наличие рефлексов в области малых углов, характерных для упорядоченных структур типа M41S.

Результаты и их обсуждение. Анализ изотерм поверхностного натяжения водных растворов смесей неионного и катионного поверхностно-активных веществ с молярной долей α (Tween-80), равной 0,5 и 0,8, обнаруживает четкий синергетический эффект, выраженный в снижении поверхностного натяжения (рис. 1, кривые 3 и 5 соответственно). При этом для смеси, обогащенной Tween-80, в которой α (Tween-80) = 0,8, синергизм мицеллообразования дополнительно проявляется в понижении критической концентрации мицеллообразования (табл. 1).

Сопоставление количественных характеристик мицеллообразования показывает, что вследствие избыточного притяжения молекул и ионов формирование смешанных мицелл характерно для смеси с α (Tween-80) = 0,8, о чем свидетельствует отрицательная величина параметра взаимодействия ($\beta^m = -9,45$). Для данной системы выполняется критерий синергизма при мицеллообразовании, определяемый по Рубину–Розену условиями ($\beta^m < 0$, $\ln|(C_1 / C_2)| < |(\beta^m)|$). Проведенные расчеты доказывают, что смешанные мицеллы Tween-80/Stabiram в большей степени обогащены неионогенным ПАВ ($X_1^m = 0,76$). Для смесей с молярной долей α (Tween-80) = 0,5 или 0,2 условие синергизма не выполняется. Положительное отклонение от идеальности, обнаруженное в данных смесях, свидетельствует о преобладании сил отталкивания между молекулами Tween-80 и Stabiram и связано, по-видимому, с сегрегацией мицелл в растворе.

С особенностями мицеллообразования и появлением сегрегационных доменов соотносится изменение адсорбционных и капиллярно-конденсационных свойств кремнезема, осажденного на супрамолекулярной матрице, состоящей из смешанных мицелл Tween-80/Stabiram. На рис. 2 и 3 приведены линейные изотермы низкотемпературной сорбции азота и кривые NLDFT-распределения мезопор образцов SiO_2 по размеру. Всем изотермам свойственен обратимый участок при низких значениях относительного давления азота, p/p_0 , и петля гистерезиса при более высоких $p/p_0 > 0,42$, что позволяет отнести изученные кремнеземы к мезопористым адсорбентам. Характерный участок предельного поглощения при самых высоких p/p_0 отсутствует, исключая изотермы 4, 5, 7 для SiO_2 с α (Tween-80) = 0,8 или 1,0 (рис. 2). Изотермы 1–3 газовой сорбции

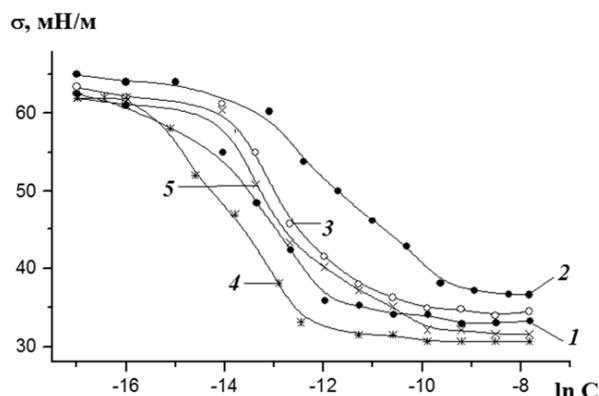


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов Tween-80 (1), Stabiram (2) и их смесей (3–5) при молярной доле α (Tween-80) = 0,2 (3), 0,8 (4) и 0,5 (5)

Fig. 1. Surface tension isotherms of Tween-80 (1) and Stabiram (2) aqueous solutions and their mixtures (3–5) with molar ratio α (Tween-80) = 0.2 (3), 0.8 (4) and 0.5 (5)

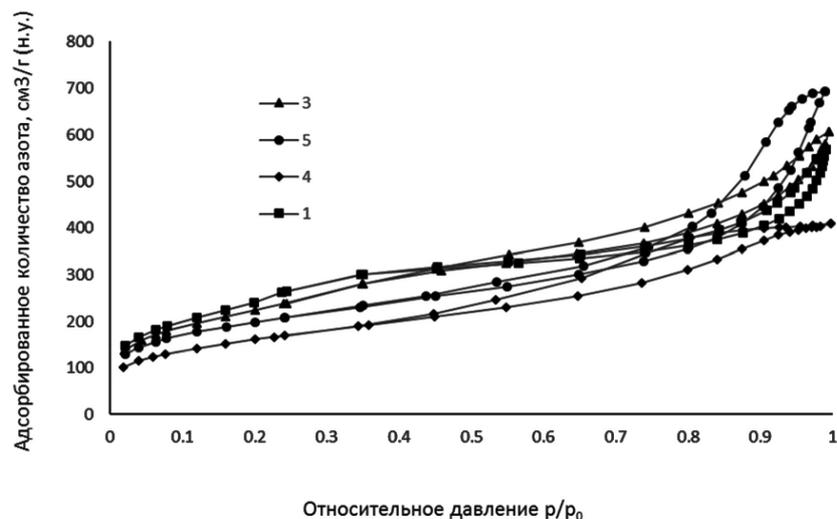


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота образцами SiO_2 , полученными при молярном соотношении Tween-80/Stabiram: 1 – 0; 3 – 0,5/0,5; 4 – 0,8/0,2; 5 – ∞

Fig. 2. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption by SiO_2 samples obtained at Tween-80 / Stabiram molar ratio: 1 – 0; 3 – 0.5/0.5; 4 – 0.8/0.2; 5 – ∞

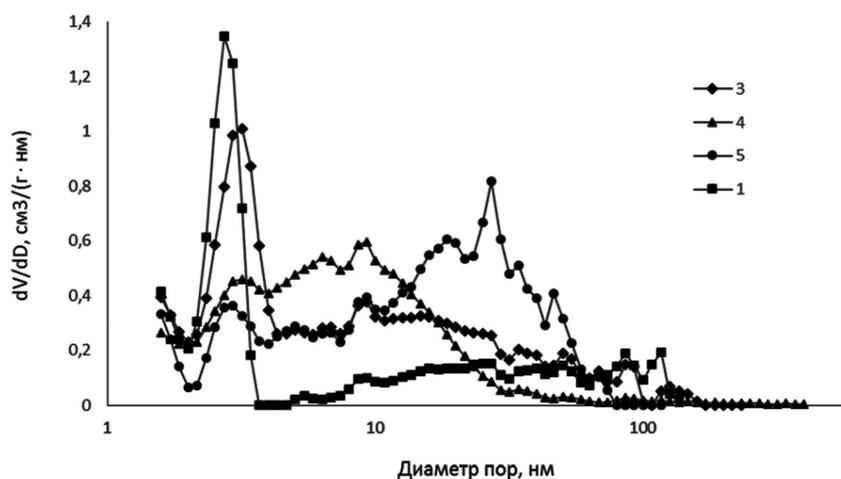


Рис. 3. NLDFT-распределение пор по размеру, рассчитанное из изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота образцами SiO_2 , полученными при молярном соотношении Tween-80/Stabiram: 1 – 0; 3 – 0,5/0,5; 4 – 0,8/0,2; 5 – ∞

Fig. 3. NLDFT pore size distribution calculated from low-temperature nitrogen adsorption-desorption by SiO_2 samples obtained at Tween-80/Stabiram molar ratio: 1 – 0; 3 – 0.5/0.5; 4 – 0.8/0.2; 5 – ∞

имеют черты изотерм типа IV(b), для которых наблюдается резкое увеличение объема адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 \approx 0,20-0,30$, присущее упорядоченным мезопористым материалам MCM-41 и MCM-48 типа. Форма петель образцов 1–3, 6, 7 идентифицируется как H1, типичная для цилиндрических мезопор [2]. На изотермах образцов 4, 5, 8 петли гистерезиса имеют форму H2, обусловленную блокировкой пор в узкой области их горл, что часто наблюдается у материалов SBA-типа [9].

Из рис. 3 и табл. 2, 3 видно, как молярное соотношение Tween-80/Stabiram при фиксированной концентрации матрицы влияет на реальное распределение пор, а также на адсорбционные и текстурные параметры полученного кремнезема. Вне зависимости от условий синтеза NLDFT-распределение полимодально, как правило, с тремя основными модами при значениях, преобладающих диаметров мезопор $D \approx 3, 6$ и 9 нм. С ростом молярной доли Tween-80 в растворе до значения $\alpha = 0,8$, отвечающего синергетическому эффекту при мицеллообразовании, интенсивность

пика $D \approx 3$ нм заметно падает, и различия между пиками нивелируются. Удельные значения поверхности A_{sp} , A_{BET} , A_L , A_{ext} , $A_{BjH ads}$, $A_{BjH des}$ и объема пор V_{sp} , V_{micro} , $V_{BjH ads}$, $V_{BjH des}$ при этом уменьшаются в $\approx 1,3$ – $1,5$ раза, средние диаметры пор D_{des} , $D_{BjH ads}$, $D_{BjH des}$ – на ≈ 10 – 15 %, а площадь поверхности микропор A_{micro} несколько возрастает. Значение pH в большей степени сказывается на изменении величины объема пор, чем удельной поверхности (табл. 2, 3).

Т а б л и ц а 2. Удельная поверхность кремнезема в зависимости от pH и молярного соотношения Tween-80/Stabiram

Table 2. Specific surface area of silica depending on pH and molar ratio of Tween-80/Stabiram

Номер образца	Tween-80/Stabiram, моль/моль	pH	A_{sp} , м ² /г	A_{BET} , м ² /г	A_L , м ² /г	A_{micro} , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	$A_{BjH ads}$, м ² /г	$A_{BjH des}$, м ² /г
1	0	5	840	882	1231	–	996	391	395
2	0,2	5	771	798	1101	82	716	495	586
3	0,5	5	781	816	1133	19	797	516	591
4	0,8	5	561	583	803	66	517	363	476
5	∞	5	690	713	983	99	614	407	491
6	0,2	3	780	811	1121	33	778	481	597
7	0,5	3	779	810	1122	30	780	430	495
8	0,8	3	621	644	888	83	561	337	428

Т а б л и ц а 3. Удельный объем и средний диаметр пор кремнезема в зависимости от pH и молярного соотношения Tween-80/Stabiram

Table 3. Specific volume and average pore diameter of silica depending on pH and molar ratio of Tween-80/Stabiram

Номер образца	Tween-80/Stabiram, моль/моль	pH	V_{sp} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	$V_{BjH ads}$, см ³ /г	$V_{BjH des}$, см ³ /г	D_{des} , нм	$D_{BjH ads}$, нм	$D_{BjH des}$, нм
1	0	5	0,848	–	0,649	0,643	3,8	6,6	6,6
2	0,2/0,8	5	0,927	–	0,806	0,853	4,6	6,5	5,8
3	0,5/0,5	5	0,914	0,030	0,805	0,843	4,5	6,2	5,7
4	0,8/0,2	5	0,627	0,023	0,539	0,596	4,3	6,0	5,0
5	∞	5	1,070	0,038	0,943	0,986	6,0	9,3	8,0
6	0,2/0,8	3	0,858	0,007	0,722	0,780	4,2	6,0	5,2
7	0,5/0,5	3	0,655	0,006	0,488	0,517	3,2	4,5	4,2
8	0,8/0,2	3	0,614	0,031	0,488	0,531	3,8	5,8	5,0

Для рассмотрения взаимосвязи между свойствами смешанных мицелл и параметрами образующихся пор полагали, что, во-первых, формирование многомерного кремнезема отвечает схеме его осаждения на супрамолекулярной матрице, когда вокруг нее образуется оболочка из кремнекислородных тетраэдров [5], и, во-вторых, электростатические взаимодействия и водородные связи стабилизируют большие агрегаты SiO₂, способствуя сближению частиц в них в определенной ориентации с образованием матричных копий [5]. Собственные противоионы мицеллярного Stabiram, условно обозначенные X^- , окружающие матрицу S^+ , постепенно вытесняются силикатными частицами I^- . Матрица обволакивается разрастающейся в процессе поликонденсации силикатной оболочкой и располагается во внутренних полостях прочного анионного каркаса ($S^+ I^-$). Для Tween-80 взаимодействие с образованием мезофазы в кислой среде происходит по механизму ($S^0H^+ X^- I^-$), где S^0H^+ – неионное ПАВ, связанное водородной связью с ионом гидроксония, X^- – собственный противоион, I^- – протонированный кремнезем. Для обоих компонентов матрицы формирование мезофазы контролируется плотностью зарядов и значением pH среды. По мере увеличения концентрации Tween-80 крутизна необратимой части изотерм газовой сорбции уменьшается, а тенденция формирования цилиндрических пор одинаковой длины и одинакового диаметра снижается (табл. 2). Формированием смешанных мицелл с α (Tween-80) = 0,8, судя по гистерезисной петле и NLDFT-распределению, обусловлена блокировка узких горл пор, или перколяция.

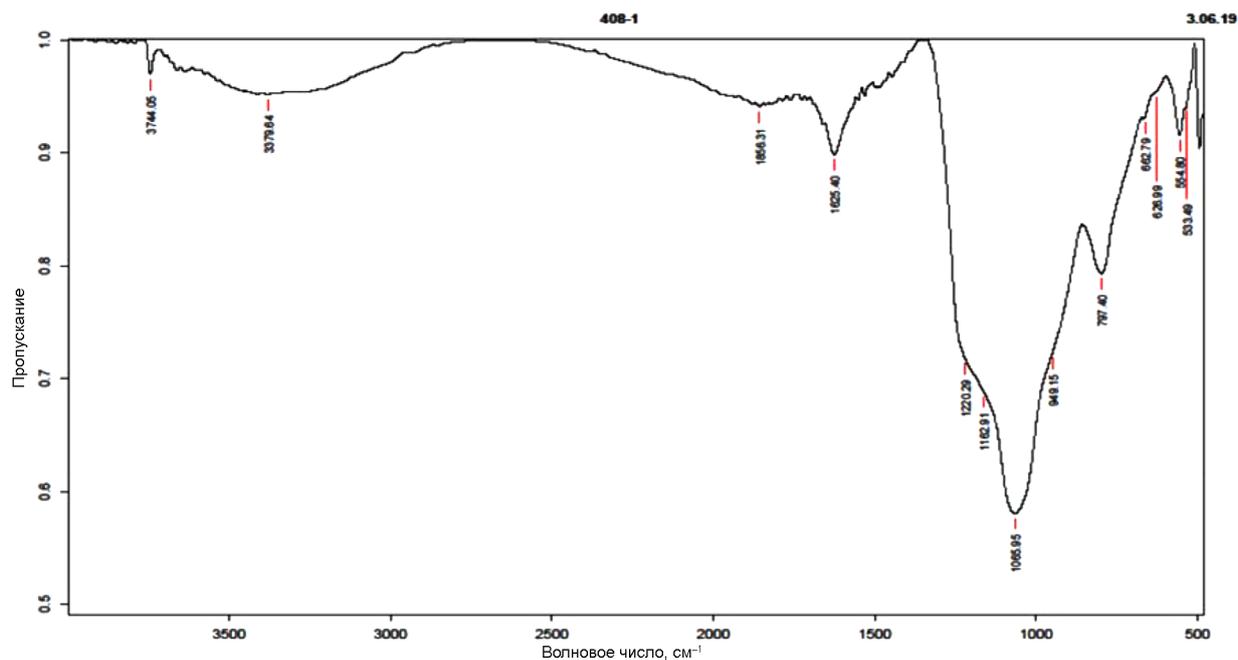


Рис. 4. ИК спектр кремнезема, полученного при молярном соотношении Tween-80/Stabiram, равном 0,8/0,2

Fig. 4. IR spectrum of silica obtained at Tween-80/Stabiram molar ratio of 0.8/0.2

Мезопористые кремнеземы № 1–3 с аморфным «хозяином» обладают достаточно упорядоченными однородными по размеру порами, объединенными в надмолекулярную решетку с единой регулярной геометрией и дальним порядком. Образец 1, полученный на Stabiram, демонстрирует вполне характерную для материала MCM-48 рентгеновскую дифракцию с одной наиболее заметной полосой при d -значении ($d_{211} = 3,31$ нм), отражающем расстояния «от поры к поре» [3–5, 8] и делающем в этом смысле геометрическую структуру «кристаллической». Распределение пор образца 1 мономодально, преобладающий диаметр мезопор составляет около 3 нм. Для Tween-80 распределение имеет широкий размытый пик ≈ 20 –30 нм. По мере увеличения молярной доли Tween-80 в смешанной матрице упорядоченная геометрическая структура образцов разрушается, что проявляется в падении интенсивности и исчезновении упомянутой полосы в области малых углов, а также в искажении межплоскостного расстояния $d_{211} < 3,31$ нм.

Сравнение данных ФТ ИК спектров кремнеземов демонстрирует их структурное сходство. Поверхностные силанолы образцов поглощают в четко различающихся областях: 3750–3650, 3350–3450 и 1630–1640 см^{-1} . Полосы поглощения в области 3750 см^{-1} связаны с одиночными поверхностными силанольными группами, при 3650 см^{-1} – с вицинальными и терминальными группами, при 3400 и 1630–1640 см^{-1} – с молекулярной и физически сорбированной водой. После прокаливании при 923 К поверхностные и внутренние силанолы частично конденсируются с образованием силоксановых мостиков $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ и далее – стабильных силоксановых групп с характеристическими частотами в диапазоне поглощения 1100 и 800 см^{-1} (рис. 4).

Заключение. Изотермические данные поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ, с одной стороны, и газовой адсорбции образцов SiO_2 – с другой, доказывают определенную взаимосвязь топологических и функциональных свойств смешанных мицелл и многомерного пористого кремнезема, полученного путем матричного синтеза. Синтез кремнезема на смешанной супрамолекулярной матрице упрощает формирование мезопор заданного размера и формы и позволяет контролировать мезопористость, варьируя соотношение компонентов в смеси. После прокаливании «хозяин» по химическому составу представляет собой оксид кремния(IV) с терминальными ОН-группами, в котором, согласно изотермам газовой сорбции типа IV, трехмерная пористая система выстроена цилиндрическими мезопорами с преобладающими диаметрами $\approx 3, 6$ и 9 нм. Удельные значения площади поверхности и объема пор кремнезема уменьшаются

при использовании смешанных мицелл с увеличенной молярной долей в них неионного компонента. При его введении в матрицу упорядоченная текстура SiO_2 , характерная для MCM-48, разрушается, и NLDFT-распределение становится полимодальным. Этот результат подтверждается данными дифракции рентгеновских лучей и низкотемпературной сорбции азота. Для образца, полученного на Stabiram, $d_{211} = 3,308$ нм, а $D \approx 3$ нм в отличие от многомерного кремнезема, осажденного на смешанных мицеллах или только на Tween-80. Несомненно, что трехмерная пористая структура многомерного кремнезема с преобладанием крупных пор (до $\approx 20\text{--}30$ нм) и высокими значениями удельной поверхности ($600\text{--}800$ м²/г) и объема пор ($0,7\text{--}1,0$ см³/г) способствует более эффективной диффузии в сравнении с образцами с мономодальным распределением при $D \approx 3$ нм. Данное обстоятельство позволяет минимизировать проблемы массопереноса в соответствующих процессах адсорбции и катализа.

Список использованных источников

1. Dubinin, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces / M. M. Dubinin // *Chemical Reviews*. – 1960. – Vol. 60. – P. 235–241.
2. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [ET AL.] // *Pure Appl.Chem.* – 2015. – Vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
3. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials / T. Yanagisawa [et al.] // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 63, № 4. – P. 988–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.1535>
4. The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials / J. C. Vartuli [et al.] // *Synthesis. Molecular Sieves*. – New-York: Springer. – 1998. – Vol. 1. – P. 97–119. https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_4
5. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J. S. Beck [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114, № 27. – P. 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
6. Corma, A. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons / A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – Iss. 2. – P. 147–148. <https://doi.org/10.1039/c39940000147>
7. Координационная химия / В. В. Скопенко [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – 487 с.
8. McCusker, L. B. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001) / L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 58. – P. 3–13. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00545-0)
9. Fulvio, P. F. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources / P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 287, № 2. – P. 717–720. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.045>
10. Kuznetsova, T. F. Peculiarities of tetrachloromethane vapor sorption by mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ templated at different stages of sol-gel process / T. F. Kuznetsova, A. I. Rat'ko // *Colloid Journal* – 2004. – Vol. 66, № 6. – P. 709–713. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0060-1>

References

1. Dubinin M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 1960, vol. 60, pp. 235–241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
2. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.V. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
3. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, vol. 63, no. 4, pp. 988–992. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.1535>
4. Vartuli J. C., Roth W. J., Beck J. S., McCullen S. B., Kresge C. T. The Synthesis and Properties of M41S and Related Mesoporous Materials. *Synthesis. Molecular Sieves*. New-York, Springer, 1998, pp. 97–119. https://doi.org/10.1007/3-540-69615-6_4
5. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
6. Corma A., Navarro M. T., Perez Pariente J. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, iss. 2, pp. 147–148. <https://doi.org/10.1039/c39940000147>
7. Skopenko V. V., Tsivadze A. Yu. Savransky L. I., Garnovsky A. D. *Coordination chemistry*. Moscow, Akademkniga Publ., 2007. 487 p. (in Russian).

8. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, vol. 58, pp. 3–13. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00545-0)

9. Fulvio P. F., Pikus S., Jaroniec M. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 287, no. 2, pp. 717–720. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.045>

10. Kuznetsova T. F., Rat'ko A. I. Peculiarities of tetrachloromethane vapor sorption by mesoporous γ -Al₂O₃ templated at different stages of sol-gel process. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, no. 6, pp. 709–713. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0060-1>

Информация об авторах

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Иванец Андрей Иванович – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiiivanets@ya.ru

Опанасенко Ольга Николаевна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

Жигалова Оксана Леонидовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhigalova.o@mail.ru

Луکش Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Саука Юстына Дмитриевна – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

Information about the authors

Tatyana F. Kouznetsova – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Andrei I. Ivanets – D. Sc. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiiivanets@ya.ru

Olga N. Opanasenko – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net.by

Oksana L. Zhigalova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhigalova.o@mail.ru

Olga V. Luksha – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Justyna D. Sauka – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: justyna.sauka@gmail.com